

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000)

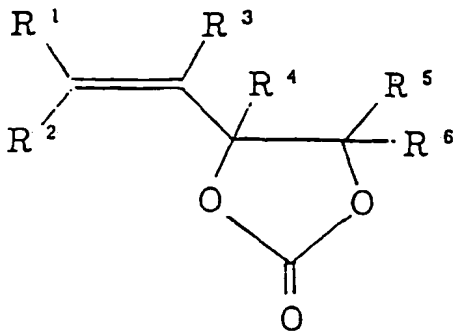
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/79632 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (KOTATO, Minoru) [JP/JP]. 藤井 隆 (FUJII, Takashi) [JP/JP]. 島 紀子 (SHIMA, Noriko) [JP/JP]. 鈴木 仁 (SUZUKI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社 筑波研究所内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03910
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 15 日 (15.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/172405 1999 年 6 月 18 日 (18.06.1999) JP (81) 指定国 (国内): CN, US.  
特願平 11/304847  
1999 年 10 月 27 日 (27.10.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田土稔  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION TYPE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系電解液二次電池



(I)

(57) Abstract: A nonaqueous electrolytic solution type secondary battery composed at least of a negative electrode, a positive electrode and an electrolytic solution obtained by dissolving a lithium salt in a nonaqueous solvent, wherein the nonaqueous solvent contains 0.01 to 20 wt% of a vinyl ethylene carbonate represented by general formula (I), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, and R<sup>6</sup> are each independently hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl. This battery is minimized in the decomposition of an electrolytic solution, exhibits high capacity, and is excellent at high temperature in preservation characteristics and cycle characteristics.

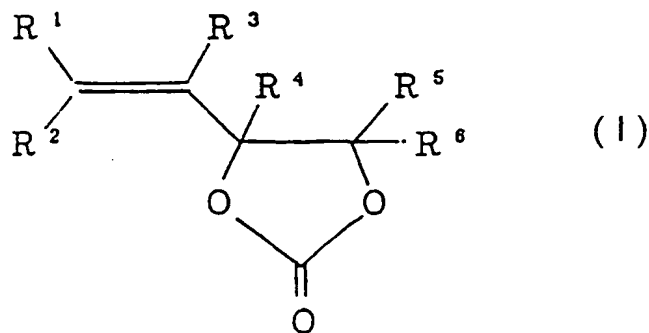
[続葉有]

WO 00/79632 A1



(57) 要約:

負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、前記非水溶媒が一般式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を 0.01 ~ 20 重量% の割合で含有する非水系電解液二次電池は、電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られると共に高温下において、保存特性、サイクル特性が優れている。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す)

## 明 細 書

## 非水系電解液二次電池

## 5 技術分野

本発明は、非水系電解液二次電池に関する。詳しくは、特定のビニルエチレンカーボネート化合物を含有する電解液を用いる非水系電解液二次電池に関する。本発明の電池は、電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られると共に高温下において、保存特性、サイクル特性が優れている。

10

## 背景技術

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の需要が高まってきている。さらに、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の一層の向上も要望されている。

15 従来、金属リチウムを負極とする二次電池は、高容量化を達成できる電池として古くから盛んに研究が行われているが、金属リチウムが充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長し、最終的には正極に達して、電池内部において短絡が生じてしまうことが実用化を阻む最大の技術的な課題となっていた。

これに対しては負極に、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを  
20 吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制され、電池寿命と安全性を向上することができる。特に人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応えるものとして注目されている。

25 しかしながら、黒鉛系の種々の電極材を単独で、或いは、リチウムを吸蔵および放出することが可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、リチウム一次電池で一般に好んで使用されるプロピレンカーボネートを主溶媒とする電解液を用いると、黒鉛電極表面で溶媒の分解反応が激しく進行して

黒鉛電極へのスムーズなリチウムの吸蔵および放出が不可能になる。

一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないことから、非水系電解液二次電池の電解液の主溶媒として多用されている。しかしながら、エチレンカーボネートを主溶媒としても、充放電過程において電極表面で電解液が分解するために充放電効率の低下、サイクル特性の低下等の問題があった。

更に、エチレンカーボネートはプロピレンカーボネートに比べ、凝固点が36.4℃と高いため単独で用いられることはなく、一般に低粘度溶媒と混合して用いられる。このような理由により、黒鉛系負極を用いるリチウム二次電池用電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒などが通常用いられているが、低粘度溶媒は一般的に沸点も低い場合が多いため、大量に添加すると電解液の性能面では良好であるが溶媒の引火点が低下する問題があり、逆に少量しか添加しないと低温での電気伝導率および粘度の面で問題がある。

このような状況において、特開平4-87156号公報には、負極にリチウム金属を用いた非水系電解液電池において、溶媒としてリチウムと反応しにくい不飽和の炭素-炭素結合を鎖式（鎖状）に有する特定の化合物、例えばビニルエチレンカーボネート、およびこれと等体積の低沸点溶媒である1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を用いる電解液が提案されている。

一方、環状エステルであるγ-ブチロラクトン等は、高い比誘電率を有すると共に、凝固点も低く、低粘度溶媒を混合することなく用いることが可能であるが、γ-ブチロラクトン系の電解液も、充電時に黒鉛電極表面でγ-ブチロラクトンの分解反応が進行し、電池としての特性の悪化が問題である。

特開平11-31525号公報には、負極に黒鉛系炭素材料を用いた非水系電解液二次電池におけるγ-ブチロラクトンの分解を抑えるために、γ-ブチロラクトンを主成分とし、副成分として15～35容量%程度のエチレンカーボネートを含み、さらに実用的にはジエチルカーボネートを16容量%以上含む組成である電解液の溶媒が提案されている。

しかしながら、前記公報に記載された電解液については、それなりに優れた効果は見られるものの満足の行くものではない。

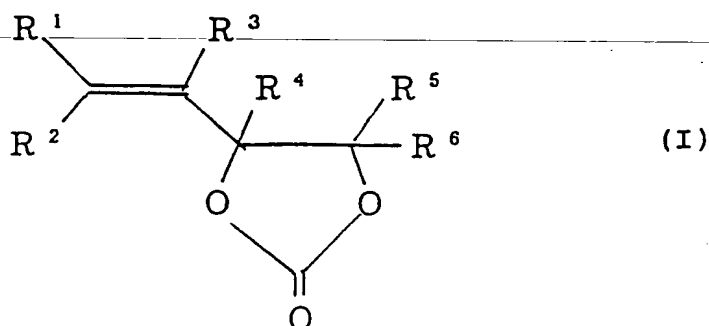
本発明はかかる問題点を解決すべくなされたものであり、炭素質材料を含む負

極を用いた非水系電解液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、充放電効率が  
高く、高温下でも保存特性、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系  
電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 5 発明の開示

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、炭素質材料を含む負極を  
用いた非水系電解液二次電池の電解液として、特定のビニルエチレンカーボネー  
ト化合物を含有する電解液を使用することにより、初期の充電時から負極表面に  
リチウムイオン透過性で安定性のよい被膜が効率よく生成されることで過度の電  
10 解液の分解が抑制され、充放電効率や保存特性、サイクル特性が向上されること  
を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してな  
る電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、前記非水  
溶媒が下記の式（I）で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を0.01  
15 ～20重量%の割合で含有することを特徴とする非水系電解液二次電池にある。



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、水素原  
子又は炭素数1～4のアルキル基を表す）

又、本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極を少なくと  
も備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が溶  
25 質と非水溶媒とからなり、該非水溶媒が上記式（I）で表されるビニルエチレン  
カーボネート化合物を0.01～20重量%の割合で含有することを特徴とする  
前記非水系電解液にある。

さらに又、本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極を少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が溶質と非水溶媒とからなり、該非水溶媒が比誘電率 25 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を 90 重量%以上含有し、かつ該非水溶媒の引火点が 70℃以上であり、更に該非水溶媒に上記式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネートを少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする前記非水系電解液にある。

本発明においては、負極がリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料を含むことが好ましく、また、リチウムを吸蔵および放出可能な炭素質材料が、X線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.335 ~ 0.34 nm の炭素材料からなるものが好ましい。

本発明の非水系電解液二次電池においては、非水溶媒が、式 (I) のビニルエチレンカーボネート化合物を除く、アルキレン基の炭素数が 2 ~ 4 のアルキレンカーボネートからなる群から選ばれた環状カーボネートとアルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるジアルキルカーボネートよりなる群から選ばれた鎖状カーボネートとをそれぞれ 20 容量%以上含有し、且つこれらのカーボネートが全体の 70 容量%以上を占める混合溶媒であることが好ましく、また、式 (I) のビニルエチレンカーボネート化合物を除く非水溶媒が、比誘電率 25 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を含有し、かつ非水溶媒の引火点が 70℃以上であることが好ましい。

更に、式 (I) のビニルエチレンカーボネート化合物を除く非水溶媒が、比誘電率 25 以上の溶媒から選ばれるものであることが好ましい。また、非誘電率 25 以上の溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンであることが好ましく、エチレンカーボネート及びγ-ブチロラクトンの混合溶媒が特に好ましい。

また、リチウム塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  および  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  から選ばれる少なくとも一種の塩であることが好ましい。

## 図面の簡単な説明

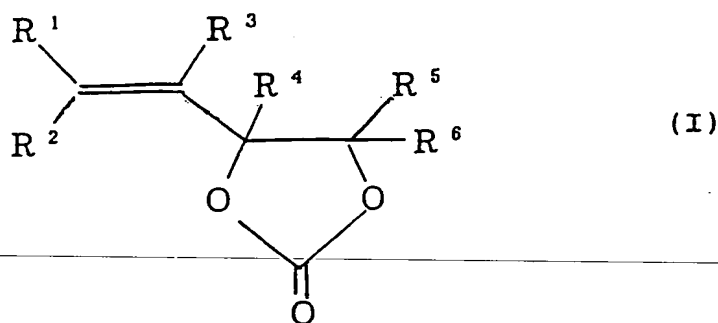
図 1 は、本発明の実施例 1 の 1 サイクル目における充放電に伴う容量－電位曲線を示すグラフである。

図 2 は、本発明の比較例 1 の 1 サイクル目における充放電に伴う容量－電位曲線を示すグラフである。

図 3 は、本発明の比較例 2 の 1 サイクル目における充放電に伴う容量－電位曲線を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

10 本発明の非水系電解液二次電池は、その非水系溶媒が下記式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を含有することを特徴とする。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す)

式 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ が炭素数 1～4 のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。そして、このような式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物の具体例としては、例えば 4-エテニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン (ビニルエチレンカーボネートと呼ぶことがある)、4-エテニル-4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エテニル-4-*n*-プロピル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、

4-エテニル-5-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エテニル-5-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エテニル-5-n-プロピル-1,3-ジオキソラン-2-オン等を挙げることができる。

中でもビニルエチレンカーボネート、4-エテニル-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンが好ましく、ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。

なお、式(I)の化合物については、本発明の所期の効果を過度に阻害しない範囲で置換基を有していてもよい。

そして、式(I)の化合物は、非水溶媒中の含有量が、通常、0.01~20重量%、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~10重量%、  
10 更には0.1~7重量%、特に好ましくは0.1~5重量%である。その含有量が0.01重量%未満であると十分な保護被膜の形成がなされず、また20重量%を越えると電解液の粘度が高くなって電気伝導度が低くなり、電池の性能が低下する。

本発明に用いられる、式(I)の化合物以外は非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は二種類以上混合して用いてもよい。

ここで非水溶媒が、式(I)のビニルエチレンカーボネート化合物を除く、アルキレン基の炭素数が2~4のアルキレンカーボネートからなる群から選ばれた環状カーボネートと、アルキル基の炭素数が1~4であるジアルキルカーボネートよりなる群から選ばれた鎖状カーボネートとをそれぞれ20容量%以上含有し、  
25 且つこれらのカーボネートが全体の70容量%以上を占める混合溶媒であるものが好ましい。

なお、本明細書における容量%とは、全て室温、即ち25℃で測定したもので



ある。但し、25℃で固体のものについては、その融点迄加熱して溶融状態にて測定するものとする。

アルキレン基の炭素数が2～4のアルキレンカーボネートの具体例としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を挙げることができ、これらの中、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

アルキル基の炭素数が1～4であるジアルキルカーボネートの具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジー $n$ -プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルー $n$ -プロピルカーボネート、エチルー $n$ -プロピルカーボネート等を挙げることができる。これらの中、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。なお混合非水溶媒中には、カーボネート以外の溶媒を含有してもよい。

本発明の非水系電解液二次電池の他の好ましい態様は、負極と、正極と、溶質および非水溶媒とからなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、非水溶媒が、比誘電率が25以上の溶媒から選ばれる1種又は2種以上の溶媒を90重量%以上含有し、且つ該非水溶媒の引火点が70℃以上であり、更に前記式(I)で表されるビニルエチレンカーボネートが少なくとも1種添加されていることを特徴とする。

本発明の上記態様に使用される比誘電率が25以上の非水溶媒としては、特に限定されないがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、中でもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンが好ましく、エチレンカーボネート及び $\gamma$ -ブチロラクトンの混合溶媒が特に好ましい。これらの溶媒は二種以上混合して用いてもよく、組み合わせは特に制限されない。

又、本発明の上記態様においては、非水溶媒が上記比誘電率が25以上の溶媒に上記以外の非水溶媒、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジー $n$ -プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキル(炭

素数 1～4 のものが好ましい) カーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチル  
テトラヒドロフラン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等  
の鎖状エーテル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル等、を1種  
5 が70℃以上となる範囲および溶媒の組合せで添加できる。

本発明で使用される電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウ  
ム塩については、溶質として使用し得るものであれば特に限定はされないが、そ  
の具体例として、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ から選ばれる無  
機リチウム塩又は $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{C}$   
10  $\text{F}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$   
3等の含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。これらの中、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$   
4が好ましい。なお、これらの溶質は二種類以上混合して用いてもよい。

電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、通常0.5～3モル／リットルの範  
囲で用いられるが、0.5～2モル／リットルであることが望ましい。0.5モ  
15 ル／リットル未満若しくは2モル／リットルを超える場合には、電解液の電気伝  
導率が低く、電池の性能が低下するため好ましくない。

本発明の電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵および放出し得  
る炭素質材料を含むものであれば特に限定されないが、その具体例としては、例  
えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げら  
20 れる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造さ  
れた人造黒鉛および精製天然黒鉛或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面  
処理を施した材料が主として使用されるが、これらの黒鉛材料は学振法によるX  
線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335～0.34  
nm、より好ましくは0.335～0.337nmであるものが好ましい。これ  
25 ら黒鉛材料は、灰分が1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、最も好  
ましくは0.1重量%以下で且つ学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)  
が30nm以上であることが好ましい。

更に結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm  
以上であることが最も好ましい。また、黒鉛材料のメジアン径は、レーザー回折・

散乱法によるメジアン径で、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $7 \sim 30 \mu\text{m}$ である。黒鉛材料のBET法比表面積は、 $0.3 \sim 25.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更には $0.5 \sim 25.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $0.7 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更には $0.7 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $1.5 \sim 10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_A$ （ピーク強度 $I_A$ ）および $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_B$ （ピーク強度 $I_B$ ）の強度比 $R = I_B/I_A$ が $0 \sim 0.5$ 、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が $26 \text{ cm}^{-1}$ 以下、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅は $25 \text{ cm}^{-1}$ 以下がより好ましい。

また、これらの炭素質材料にリチウムを吸蔵および放出可能な負極材を混合して用いることもできる。炭素質材料以外のリチウムを吸蔵および放出可能な負極材としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いてもよい。

これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

電極の製造に用いられる結着剤については、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラッ

ク等のような炭素材料が挙げられる。

負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

5 本発明の電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵および放出可能な材料を使用することができる。

10 正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要な応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。

正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

15 本発明の電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

20 負極、正極および非水系電解液を少なくとも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

また、電池の形状については特に限定されず、シート電極およびセパレーターをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレーターを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極およびセパレーターを積層したコインタイプ等が使用可能である。

25 以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶質として用い、プロピレンカーボネートにビニ

ルエチレンカーボネートを5重量%の割合で溶解し、更に $\text{LiPF}_6$ を1モル／リットルの割合で溶解して調製した。

- 5 X線回折における格子面(002面)のd値が0.336nm、晶子サイズ(Lc)が、100nm以上(264nm)、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が $1.7\mu\text{m}$ 、BET法比表面積が $8.9\text{m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_A$ (ピーク強度 $I_A$ )および $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク $P_B$ (ピーク強度 $I_B$ )の強度比 $R = I_B/I_A$ が0.15、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピークの半値幅が $22.2\text{cm}^{-1}$ である人造
- 10 黒鉛粉末KS-44(ティムカル社製、商品名)94重量部に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム(SBR)を固形分で6重量部となるように加えディスペルザーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電極
- 15 極として構成されたコイン型ハーフセルを作製した。

#### 比較例 1

プロピレンカーボネートにビニレンカーボネートを5重量%の割合で溶解し、更に $\text{LiPF}_6$ を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

#### 20 比較例 2

プロピレンカーボネートに、 $\text{LiPF}_6$ を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

#### 実施例 2

- 25 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物(1:1容量比)にビニルエチレンカーボネートを2重量%の割合で溶解し、更に $\text{LiPF}_6$ を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

#### 比較例 3

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物（１：１容量比）に  $\text{LiPF}_6$  を１モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例１と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

次に、上記のようにして作製した実施例１、２および比較例１～３のコイン型ハーフセルについて、 $25^\circ\text{C}$ において、 $0.2\text{ mA}$ の定電流を放電終止電圧  $0\text{ V}$ 、 $0.4\text{ mA}$ の定電流を充電終止電圧  $1.5\text{ V}$ で充放電試験を行った。

また、実施例１、２および比較例３について、１０サイクル後にドープ状態で  $60^\circ\text{C}$ で４８時間保存した後、脱ドープさせ保存特性を検討した。

実施例１および比較例１、２の１サイクル目の充放電に伴う容量－電位曲線それぞれ図１、２、３に示す。ここで容量とは、作用極として使用した黒鉛重量当たりの容量を示す。

また、実施例１、２および比較例１～３の１サイクル目の脱ドープ容量（作用極からのリチウムの脱ドープ容量）と効率（脱ドープ容量  $\times 100$  / ドープ容量）を表１に示す。

保存特性として、実施例１、２および比較例３の保存前容量（１０サイクル目の脱ドープ容量）に対する保存後容量（１１サイクル目の脱ドープ容量）の百分率を表２に示す。

図３に示したようにプロピレンカーボネート単独溶媒の場合には  $0.8\text{ V}$ 付近に平坦な部分が観測され、電解液の分解が進行し、 $0\text{ V}$ までドープ不可能である。

図２に示したようにビニレンカーボネートを含有する電解液を用いると  $0\text{ V}$ までドープ可能となるが分解抑制は十分ではない。図１に示したようにビニルエチレンカーボネートを含有する電解液を使用することにより、過度の電解液の分解が抑制される。

表１および表２から、ビニルエチレンカーボネートを含有する電解液を用いた場合の方が、高い容量を維持しながら効率が優れ、高温下における保存特性も向上することが明らかである。

表 1

	1 サイクル目脱ドープ容量 (mA h / g)	1 サイクル目効率 (%)
実施例 1	3 2 7	9 1 . 6
実施例 2	3 1 4	9 1 . 6
比較例 1	3 1 5	6 6 . 6
比較例 2	—	—
比較例 3	3 1 8	9 1 . 2

表 2

	保存特性 (%)
実施例 1	9 7 . 6
実施例 2	9 7 . 1
比較例 3	9 6 . 7

## 5 実施例 3

正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  85 重量部にカーボンブラック 6 重量部、ポリフッ化ビニリデン KF-1000 (呉羽化学社製、商品名) 9 重量部を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径  $12.5\text{ mm}$  の円盤状に打ち抜いて正極とした。

負極活物質として、X線回折における格子面 (002 面) の  $d$  値が  $0.336\text{ nm}$ 、晶子サイズ ( $L_c$ ) が、 $100\text{ nm}$  以上 ( $264\text{ nm}$ )、灰分が  $0.04$  重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が  $17\text{ }\mu\text{m}$ 、BET 法比表面積が  $8.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において  $1580\sim 1620\text{ cm}^{-1}$  の範囲のピーク  $P_A$  (ピーク強度  $I_A$ ) および  $1350\sim 1370\text{ cm}^{-1}$  の範囲のピーク  $P_B$  (ピーク強度  $I_B$ ) の強度比  $R =$

- $I_B / I_A$  が 0.15、1580～1620  $\text{cm}^{-1}$  の範囲のピークの半値幅が 22.2  $\text{cm}^{-1}$  である人造黒鉛粉末 KS-44（ティムカル社製、商品名）95重量部にポリフッ化ビニリデン5重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ18  $\mu\text{m}$  の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5 mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を溶質として用い、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物 (1 : 1 容積比) 97重量%にビニルエチレンカーボネートを3重量%の割合で溶解し、更に  $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットルの割合で溶解して調製した。

これらの正極、負極、電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型電池を作製した。

#### 比較例 4

プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物 (1 : 1 容量比) に、 $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 3 と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 実施例 4

- エチレンカーボネートとγ-ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) 97重量%にビニルエチレンカーボネートを3重量%の割合で溶解し、更に  $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 3 と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 比較例 5

- エチレンカーボネートとγ-ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) に、 $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例 3 と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 実施例 5

プロピレンカーボネートとγ-ブチロラク톤の混合物 (1 : 1 容量比) 97



重量％にビニルエチレンカーボネートを3重量％の割合で溶解し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例3と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 比較例6

- 5      プロピレンカーボネートとγ-ブチロラクトンの混合物（1：1容量比）に、LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例3と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 実施例6

- 10      プロピレンカーボネート97重量％にビニルエチレンカーボネートを3重量％の割合で溶解し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例3と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 比較例7

プロピレンカーボネートにLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例3と同様にしてコイン型電池を作製した。

#### 15 実施例7

プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物（1：1容量比）95重量％にビニルエチレンカーボネートを5重量％の割合で溶解し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例3と同様にしてコイン型電池を作製した。

- 20      上記実施例3～7および比較例4～7で作製した電池を、25℃において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5Vで充放電試験を行った。

実施例3～7に用いた電解液の20℃と-30℃での電気伝導度を表3に示す。尚、電気伝導度の測定は、電気伝導度計（東亜電波社製、CM-30S）を用いて測定した。

引火点は、JIS K-2265に準拠して測定した。

それぞれの電池における1サイクル目の負極重量当たりの放電容量および充放電効率を表4に示す。ここで、充放電効率は以下の式から求めたものである。

$$\text{充放電効率 (\%)} = [(\text{放電容量}) / (\text{充電容量})] \times 100$$

表 4 に示す通り、比較例 4、6、7 は電解液の分解が激しく電池として作動しなかった。

一方、本実施例の電解液は  $-30^{\circ}\text{C}$  においても凝固することなく、比較的高い伝導度を有し、電池とした場合の、容量、充放電効率も優れている。

5 表 3

	電気伝導度 (mS / cm)		引火点 ℃
	20℃	-30℃	
実施例 3	6.2	1.1	140
実施例 4	9.1	2.6	119
実施例 5	8.1	2.3	119
実施例 6	5.3	1.0	138
実施例 7	6.1	1.0	140

表 4

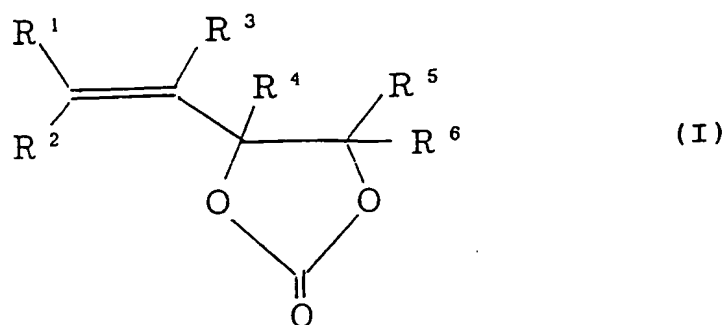
	1 サイクル目容量 (mAh / g)	1 サイクル目効率 (%)
実施例 3	226	81.3
実施例 4	230	83.0
実施例 5	213	81.1
実施例 6	198	78.1
実施例 7	233	84.4
比較例 4	—	—
比較例 5	120	34.4
比較例 6	—	—
比較例 7	—	—

### 産業上の利用可能性

- 炭素質材料を含む負極を備えた非水系電解液二次電池において、式（I）で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を含有する非水溶媒を使用することにより、電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られると共に、高温下においても、保存特性、サイクル特性の優れた電池を作製することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化に寄与することができる。
- 5

## 請 求 の 範 囲

1. 負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、前記非水溶媒が下記の式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を 0.01 ~ 20 重量%の割合で含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す)

2. 負極がリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料を含む請求項 1 に記載の非水系電解液二次電池。

3. リチウムを吸蔵および放出可能な炭素質材料が、X線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.335 ~ 0.34 nm の炭素材料からなる請求項 2 に記載の非水系電解液二次電池。

4. 非水溶媒が、式 (I) のビニルエチレンカーボネート化合物を除く、アルキレン基の炭素数が 2 ~ 4 のアルキレンカーボネートからなる群から選ばれた環状カーボネートとアルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるジアルキルカーボネートよりなる群から選ばれた鎖状カーボネートとをそれぞれ 20 容量%以上含有し、且つこれらのカーボネートが全体の 70 容量%以上を占める混合溶媒である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

5. 式 (I) のビニルエチレンカーボネート化合物を除く非水溶媒が、比誘電率 2.5 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を含有し、かつ非水溶媒の引火点が 70 °C 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

池。

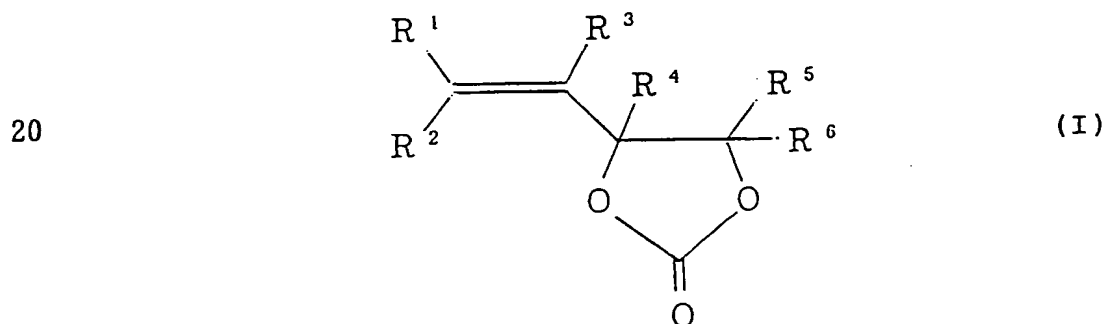
6. 式 (I) のビニルエチレンカーボネート化合物を除く非水溶媒が、比誘電率 25 以上の溶媒から選ばれるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

5 7. 比誘電率 25 以上の溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよびγ-バレロラクトンから選ばれる請求項 5 又は 6 に記載の非水系電解液二次電池。

8. 比誘電率 25 以上の溶媒がエチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンの混合溶媒である請求項 5 又は 6 に記載の非水系電解液二次電池。

10 9. リチウム塩が、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  および  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  から選ばれる少なくとも一種の塩である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

15 10. リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極を少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が溶質と非水溶媒とからなり、該非水溶媒が下記の式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物を 0.01 ~ 20 重量%の割合で含有することを特徴とする前記非水系電解液。

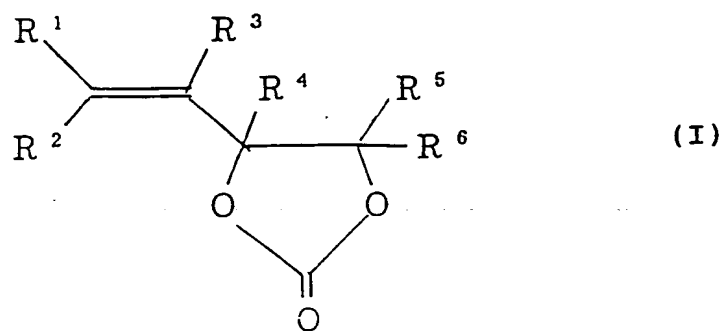


(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)

11. リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と正極を少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が溶質と非水溶

媒とからなり、該非水溶媒が比誘電率 2.5 以上の溶媒から選ばれる 1 種又は 2 種以上の溶媒を 90 重量%以上含有し、かつ該非水溶媒の引火点が 70 °C 以上であり、更に該非水溶媒に下記の式 (I) で表されるビニルエチレンカーボネートを少なくとも 1 種が添加されていることを特徴とする前記非水系電解液。

5



- 10 (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)

図 1

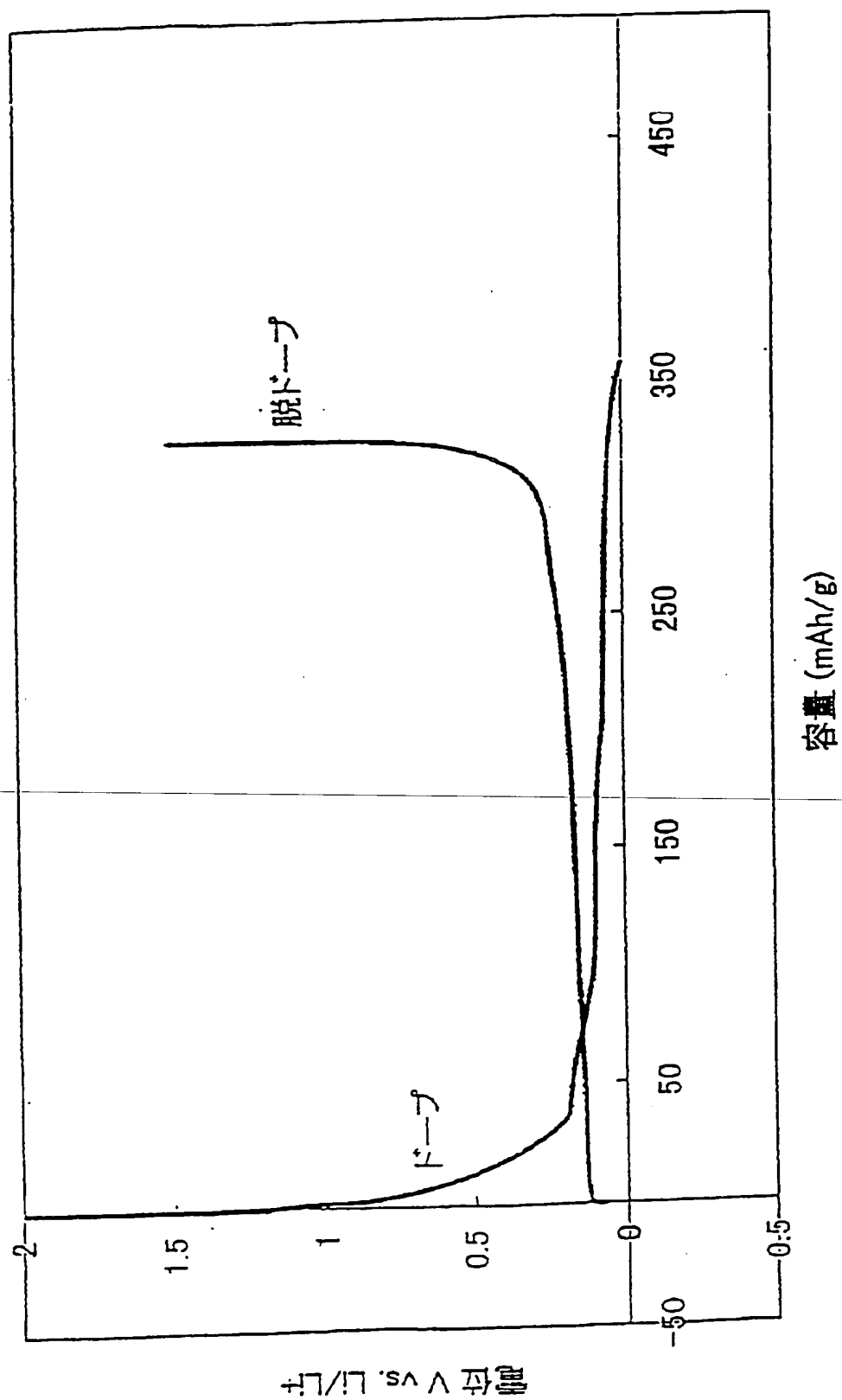


図 2

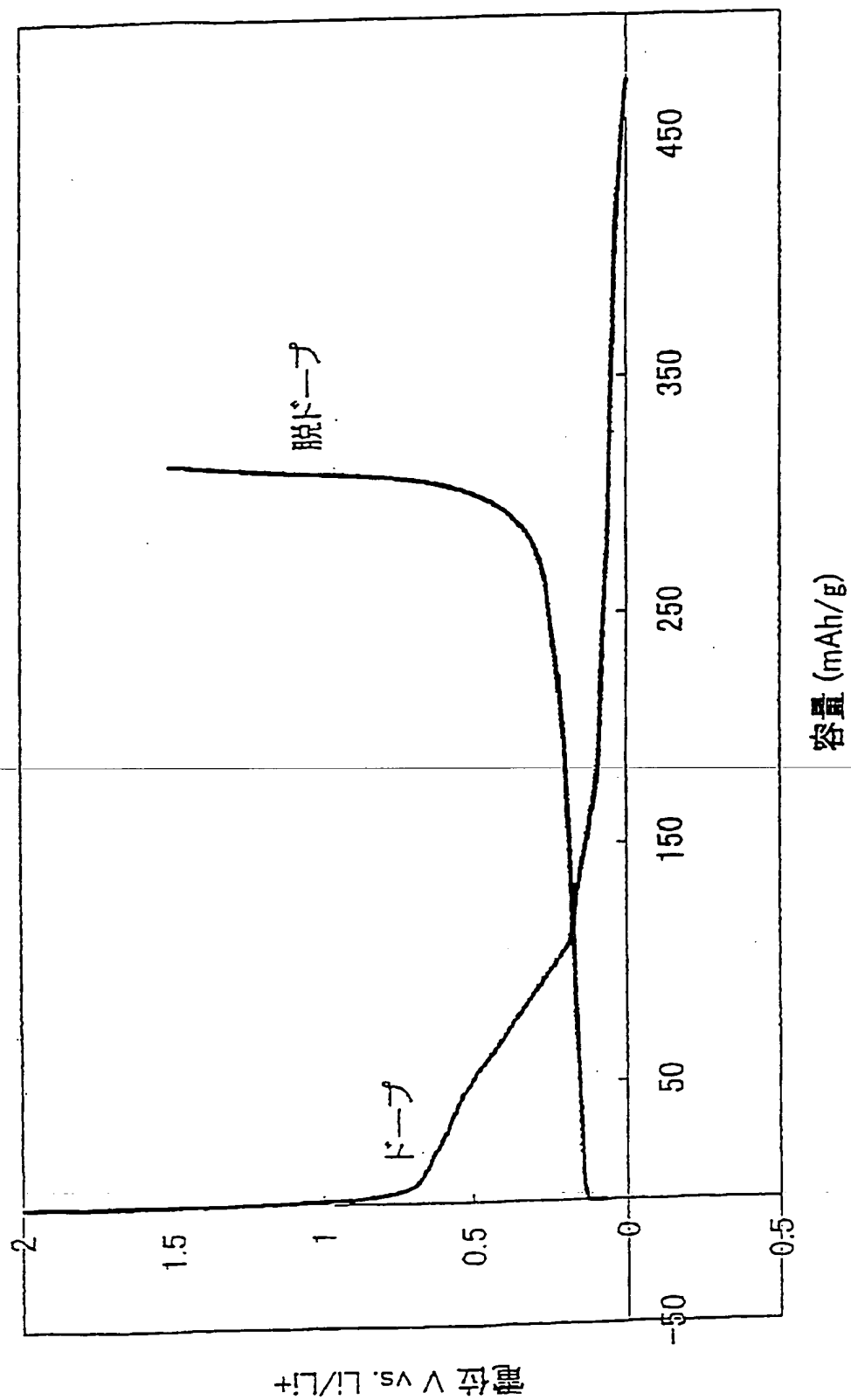
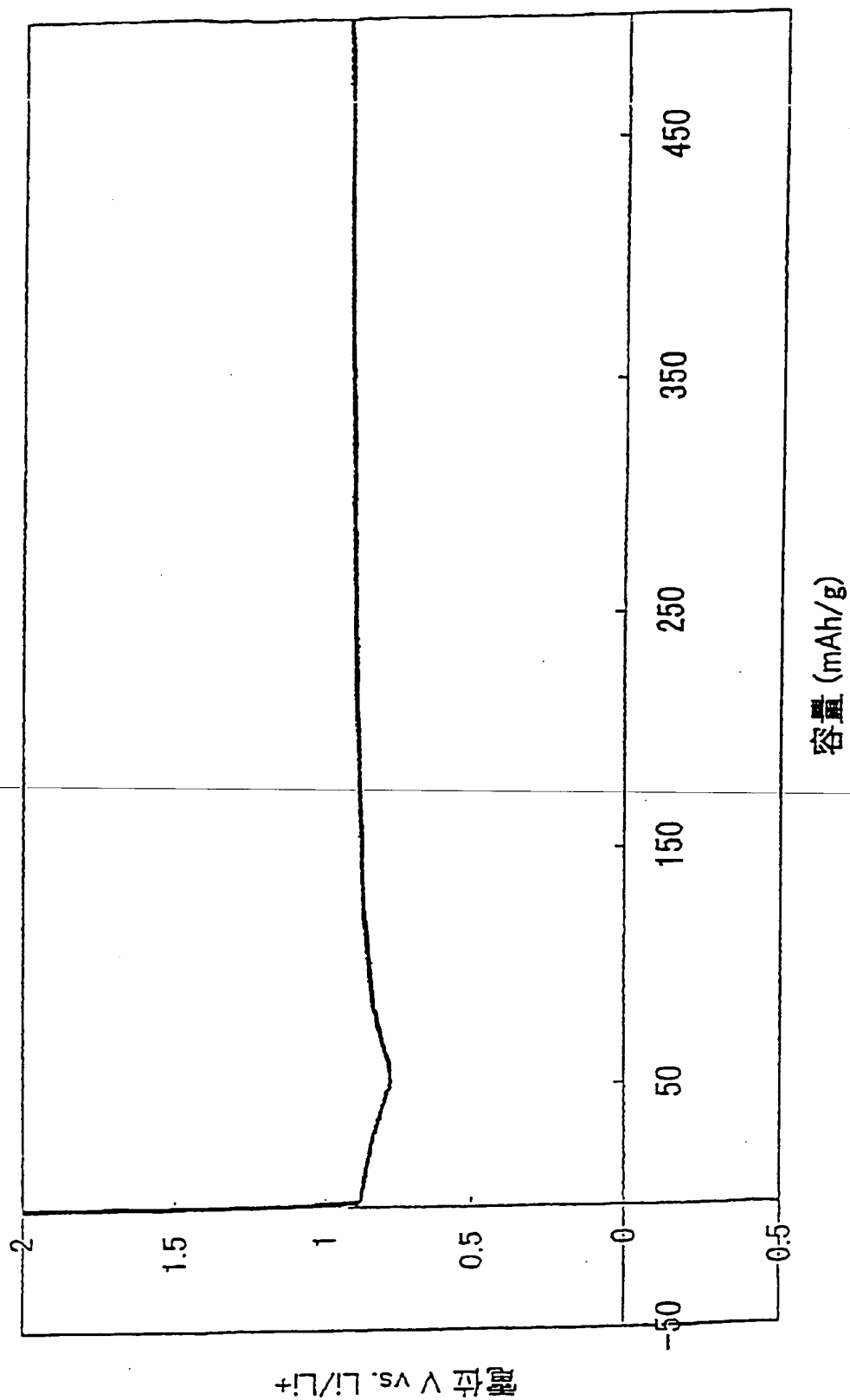




図 3



電位 V vs. Li/Li+

容量 (mAh/g)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03910

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitauyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
DIALOG File352 (WPI/J) VINYL, ETHYLENE, CARBONATE, IC=H01M-010/40

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-40526, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0023] to [0038]; implementation example, etc. (Family: none)	1-11
EX	JP, 2000-12080, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0018], [0019], [0030] to [0039], [0044]; implementation example, etc. (Family: none)	1-11
X Y	JP, 4-87156, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 March, 1992 (19.03.92), Claim 1; page 2, lower left column to page 2, lower right column, etc. (Family: none)	1, 9, 10 2-8, 11
Y	JP, 10-27625, A (Mitsui Chemicals, Ltd., Sony Corporation), 27 January, 1998 (27.01.98), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0014] to [0027], etc. (Family: none)	2-8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
30 August, 2000 (30.08.00)Date of mailing of the international search report  
12 September, 2000 (12.09.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form DOT/IC V210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J.P00/03910

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>. H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup>. H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 DIALOG File352(WPI/J) VINYL, ETHYLENE, CARBONATE, IC=H01M-010/40

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 2000-40526, A, (三井化学株式会社), 8. 2月. 2000 (08. 02. 00) 請求項 1-10、段落0023-0038、実施例など (ファミリーなし)	1-11
EX	JP, 2000-12080, A, (三井化学株式会社), 14. 1月. 2000 (14. 01. 00) 請求項 1-10、段落0018, 0019, 0030-0039, 0044、実施例など (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 08. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)